

(11)Publication number : 07-330815

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C08F 2/48

B01J 19/12

C08F 2/00

C09J 7/02

C09J 7/02

(21)Application number : 06-166505

(71)Applicant : SONY CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.07.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 06 73679

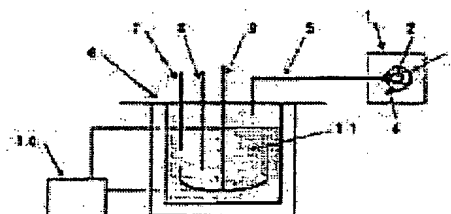
Priority date : 13.04.1994

Priority country : JP

(54) METHOD FOR PHOTOPOLYMERIZATION AND APPARATUS FOR PHOTOPOLYMERIZATION USED FOR THE SAME REACTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide both a method for photopolymerization by which a solventless photopolymerizable composition is prepolymerized to produce a prepolymer having a desired viscosity range and an apparatus for the photopolymerization used therefor.

CONSTITUTION: This method for the photopolymerization is to slowly promote the photopolymerization while irradiating a photopolymerizable composition with ultraviolet rays in a cycle of irradiation for several sec and stopping the irradiation for tens of sec. The apparatus used for the photopolymerization is constituted of an ultraviolet ray producing means 1 comprising a high-pressure mercury lamp 2, a condensing mirror 3 and a shutter device 4, a light propagating means 5 comprising an optical fiber, etc., for propagating the ultraviolet rays produced from the ultraviolet ray producing means 1 and a photopolymerization vessel 6.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A photopolymerization method carrying out the intermission of the exposure of ultraviolet rays to a photopolymerization constituent, and performing it.

[Claim 2] A photopolymerization method of the photopolymerization constituent according to claim 1, wherein a photopolymerization constituent consists of acrylic ester (meta), a copolymerizable compound, and a photopolymerization initiator of alkyl alcohol whose carbon number is 2-14 pieces.

[Claim 3] A photopolymerization method of the photopolymerization constituent according to claim 1 which chooses a constituent which is easy to control a reaction from an ultraviolet curing setup-of-tooling product in which a photopolymerization constituent uses as the main ingredients acrylic ester (meta) of alkyl alcohol whose carbon number is 2-14 pieces, and is characterized by things.

[Claim 4] A photopolymerization apparatus forming a shutter device which controls an input to said optical propagating means of ultraviolet rays in said ultraviolet-rays generating means in a photopolymerization apparatus which consists of an optical propagating means and a polymerization iron pot for making a photopolymerization constituent irradiate with ultraviolet rays generated in an ultraviolet-rays generating means and said ultraviolet-rays generating means.

[Claim 5] The photopolymerization apparatus according to claim 4, wherein an optical propagating means consists of optical fibers.

[Claim 6] The photopolymerization apparatus according to claim 4 interlocking with [thermo sensor / a viscosity sensor or] a shutter device, and adjusting an input to an optical propagating means of ultraviolet rays.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention A plastic film, paper, an exfoliation film, It is related with the polymerization method of the photopolymerization constituent using the photopolymerization apparatus and this device for obtaining the prepolymer and oligomer which use as the main ingredients the acrylic ester (meta) of alkyl alcohol used as the raw material of the ultraviolet curing type resin which carries out coating to base materials, such as a metallic foil, or coating liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, various pressure sensitive adhesive double coated tapes are used by various fields of industry. Acrylic pressure sensitive adhesive is applied to those many. The emulsion of the solution type in which acrylic pressure sensitive adhesive

polymerized the copolymerizable compound by solution polymerization or emulsion polymerization with the acrylic ester (meta) of alkyl alcohol, or the moisture powder type is used.

[0003]Ultraviolet rays and the electron beam hardening type non-solvent binder which use an acrylic monomer and oligomer as the main ingredients attract attention from a point of the antipollution measure in recent years. Although an ultraviolet curing type binder uses as the main ingredients the constituent which consists of acrylic ester (meta) and a copolymerizable compound, since it is hypoviscosity, it needs to add a thickener, and needs to adjust it to the viscosity in which coating is possible, or needs to carry out precuring of the ultraviolet curing type binder, and needs to make it suitable viscosity.

[0004]As for the thickener, generally, polymer, oligomer, or an inorganic bulking agent is used. Since polymer and oligomer which are used as a thickener have many which are well dissolved in an ultraviolet curing type binder, selection is difficult for them. On the other hand, an inorganic bulking agent needs a mixer special to distributing an ultraviolet curing type binder, sedimentation of an inorganic bulking agent takes place and the ultraviolet curing type binder after distribution has the bad stability of a solution.

[0005]Although it is a good method which precuring of the type ultraviolet curing adhesive mass composition is carried out, and is thickened to the viscosity in which coating is possible, when the ingredient which reacts easily or is easy to gel in a constituent is included, it is difficult to carry out owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the viscosity range of desired, and to obtain uniform coating liquid with little partial gel. The polymerization apparatus of the following batch processes, i.e., the heating polymerization iron pot which can control internal temperature with heating or a cooling function, is widely used for carrying out precuring. Or the photopolymerization iron pot etc. which were made from silica glass etc. so that it could irradiate with light from the outside of the photopolymerization iron pot and iron pot which have arranged the tubular lamp protected with the pipe through which lights, such as a quartz tube, are spaced in an iron pot are used.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]It is difficult to stop the constituent which consists of acrylic ester (meta), and the copolymerizable compound and thermal polymerization initiator of alkyl alcohol, since a reaction will progress continuously once disassembly of a peroxide or an azo compound takes place if it polymerizes by a heating polymerization iron pot. Even if it cools internal temperature, it is difficult to control a polymerization reaction. For this reason, it is difficult to manufacture the prepolymer of the viscosity range for which it asks. If the heat generated by a polymerization reaction is not controlled, there is danger, such as explosion.

[0007]The constituent which changed the thermal polymerization initiator of said constituent into the photopolymerization initiator is put into the polymerization iron pot made from quartz, Even when irradiating with the ultraviolet rays of a high-pressure mercury lamp, the mercury lamp of a medium voltage, etc. and polymerizing them, there is a fault, like since it will take several minutes before being unable to turn on a lamp in an instant but stabilizing the intensity of light, it is difficult to control a polymerization, and polymer adheres to the wall of a container, or gel is made selectively. The prepolymer of the viscosity which expects the irradiation method of ultraviolet rays that it does not devise also with an ultraviolet irradiation method is a stake for obtaining.

[0008]This invention carries out photopolymerization of the precuring thing of the ultraviolet curing type binder described above, and an object [conventional technology] of this invention is to provide the photopolymerization apparatus which can manufacture the precuring thing which has the viscosity of the request without the difficult partial gel by a safe and cheap method, and the polymerization method using this photopolymerization apparatus.

[0009]

[Means for Solving the Problem]When this invention persons irradiated with ultraviolet rays a photopolymerization constituent which uses acrylic ester (meta) and a copolymerizable compound of alkyl alcohol as the main ingredients in a nitrogen gas atmosphere, a polymerization was started momentarily, but when an exposure was stopped, it found out that a polymerization

reaction stopped in several seconds. A method of carrying out owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the viscosity range of a request of a photopolymerization nature constituent from this using a photopolymerization apparatus which can control a photopolymerization reaction of this invention, and this photopolymerization apparatus, and manufacturing a uniform liquefied precuring thing with little partial gel (it is henceforth called a prepolymer) was completed.

[0010] It was considered as a constituent except an ingredient which a constituent which carries out precuring also reacts easily, or is easy to gel it out of a type ultraviolet curing adhesive mass composition.

[0011] A photopolymerization apparatus used for this invention comprises the ultraviolet-rays generating means 1 which consists of the high-pressure mercury-vapor lamp 2, the collection mirror 3, and the shutter device 4, the optical propagating means 5 which consists of an optical fiber etc. which spread ultraviolet rays produced from said ultraviolet-rays generating means 1, and the photopolymerization iron pot 6.

[0012] Ultraviolet rays generated from the spherical high-pressure mercury-vapor lamp 2 are brought together in one point by the collection mirror 3, and are led to an optical fiber which is an optical propagating means. The optical fiber can use a thing made from a product made from quartz, or a plastic.

[0013] The photopolymerization nature constituent 11 which consists of acrylic ester monomer, a copolymerizable compound, and a photoinitiator of alkyl alcohol whose carbon number is two to 14 pieces is put into the photopolymerization iron pot 6. A polymerization is advanced gradually, irradiating a photopolymerization nature constituent in a photopolymerization iron pot with ultraviolet rays generated in the ultraviolet-rays generating means 1 in a cycle of a stop for exposure-number 10 seconds for several seconds through the optical propagation means 5. Owner *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the viscosity range of desired is carried out by this, and a prepolymer with little partial gel is obtained easily. After irradiating a photopolymerization constituent with ultraviolet rays for several 10 seconds first, it may irradiate with ultraviolet rays in the aforementioned cycle.

[0014] Acrylic ester monomer of alkyl alcohol whose carbon number used by this invention is 2-14 pieces. It is ester of alkyl alcohol and acrylic acid whose carbon number is 2-14 pieces. For example, ethyl acrylate, butyl acrylate, isoamyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, nonyl acrylate, isononyl acrylate, isooctyl acrylate, laurylacrylate, decyl acrylate, etc. can be used.

[0015] In this invention, said acrylic ester and a copolymerizable possible compound are used for improvement in the adhesion characteristics of adhesive tape, and improvement. Such a compound has a vinyl group and is chosen from what carries out photopolymerization. A monomer which has functional groups, such as acrylic acid, methacrylic acid, 2-hydronalium KIECHIRU (meta) acrylate, 2-hydroxy propylure cleat, and glycidyl methacrylate, also in it is preferred.

[0016] Acrylic ester containing the following alkyl groups, for example, tetrafurfuryl acrylate, ISOBO nil acrylate, ethoxyethyl acrylate, butoxy ethyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, phenyl acrylate, cyclohexyl acrylate, etc. can be used.

[0017] Oligoester acrylate, such as nonylphenoxy polyethylene-glycols acrylate and nonylphenoxy polypropylene glycol acrylate, etc. can be used. Since a glass transition point of a copolymer obtained will go up if copolymerization of these monomers is carried out to acrylic ester monomer of alkyl alcohol of 2-14 carbon numbers, As for the amount of these monomers used, it is preferred to consider it as a range that a glass transition point of a copolymer does not become more than -15°C . If a glass transition point of a copolymer becomes more than -15°C , since a tuck in ordinary temperature will fall, it is not desirable.

[0018] In order that speed of a polymerization may be quick and may make conversion about 100% as a photopolymerization initiator, a thing of an acetophenone series or a benzophenone series is preferred. A commercial thing can be used as such a photopolymerization initiator.

[0019] For example, 4-phenoxy JISHIKURO acetophenone, a 4-*t*-butyl-dichloroacetophenone, A diethoxyacetophenone, 2-hydroxy 2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, benzoin, benzoyl methyl ether, benzoin isobutyl ether, benzyl dimethyl ketals, etc. and

these mixtures can be used.

[0020]The amount of photopolymerization initiator used adds 0.005 to 0.05 weight section to a total of 100 weight sections of acrylic ester monomer of alkyl alcohol, and this acrylic ester monomer whose carbon numbers are 2-14 pieces. 0.01 to 0.02 weight section is especially preferred. If it is it hard to polymerize to be 0.005 or less weight sections and 0.05 or more weight sections add, a polymerization reaction occurs rapidly and a polymerization cannot be controlled.

[0021]By this invention, in order to improve an adhesive property to a rugged surface further, a photopolymerization constituent which added a hollow minute ball (micro balloon) was also examined. A micro balloon used by this invention can be manufactured by a method currently indicated by USP3,615,972, USP4075, 138, and USP4,287,308 grade. Copolymerization resin of vinylidene chloride acrylonitrile, copolymerization resin of meta-acrylonitrile acrylonitrile, etc. which were made into wall membrane with a microcapsule which included low-boiling-point hydrocarbon can be used. A micro balloon which made wall membrane urethane rubber from a O/W emulsion system which uses a urethane prepolymer can also be used.

[0022]What has solvent resistance and heat resistance in wall membrane of a micro balloon is preferred. A not much fine thing is not suitable from a point of compressibility [particle diameter / of a micro balloon], and stability. That whose mean particle diameter is 20-100 micrometers can be used. Expancel 091DE etc. of NobelIndustries (Sweden) whose wall membrane is meta-acrylonitrile acrylonitrile copolymerization resin in 60-80 micrometers preferably are preferred. The amount used is good to occupy 10 - 50 capacity % of a binder, in order to restore easily after being able to compress below by 500 gr/cm² which is the optimal crimping force at the time of adhesion and removing a pressure. It is more desirable to use 20 - 40 capacity %. It cannot fully compress that it is below 10 capacity %, and a mechanical strength of a binder falls that it is more than 50 capacity %.

[0023]By adding with a molecular weights of 300 or more polyfunctional oligo acrylate to a prepolymer of this invention, a binder which was further excellent in adhesion characteristics can be obtained. What is a compound of two or more acrylic acid and polyols, and has ten or more carbon between vinyl groups of both ends as with a molecular weights of 300 or more polyfunctional oligo acrylate is preferred. Such polyfunctional oligo acrylate is used in order to heighten cohesive force at the time of an elevated temperature of a binder. It is difficult for with a molecular weight of 300 or less polyfunctional oligo acrylate to use it, since distance between bridge construction molecules becomes short and it has big influence on cohesive force also by an little amount used.

[0024]As with a molecular weights of 300 or more polyfunctional oligo acrylate, For example, ENNEA ethylene glycol diacrylate (the NK ester A-400, product made from Aranaka Village Chemicals), Polyalkylene glycol diacrylate, such as tetradeca ethylene glycol diacrylate (the NK-ester A-600, product made from Aranaka Village Chemicals), ethyleneoxide denaturation bisphenol A diacrylate (BP-4 EA) a product made from ***** Co. Fatty chemistry Industry, and propylene oxide denaturation bisphenol A diacrylate (BP-4 PA) a product made from ***** Co. Fatty chemistry Industry, and ethyleneoxide denaturation trimethylolpropane triacrylate (TPM-6EO-3A.) A product made from ***** Co. Fatty chemistry Industry, hydroxypivalate neopentylglycol acrylate (KAYARAD MANDA, product made from Nippon Kayaku Industry), its derivative (KAYARAD HX-620, product made from Nippon Kayaku Industry), etc. can be used.

[0025]As for an addition to a type ultraviolet curing adhesive mass composition of with a molecular weights of 300 or more polyfunctional oligo acrylate, it is preferred to consider it as 0.0001-0.002 mol to acrylic ester of alkyl alcohol whose carbon number is 2-14 pieces, and a total of 100 weight sections with a copolymerizable compound. If less than 0.0001 mol, heat-resistant holding power of adhesive tape will decline, and when more than 0.002 mol, there is a tendency for tucks of adhesive tape to decrease in number.

[0026]In a type ultraviolet curing adhesive mass composition used by this invention, a small amount of paints and colors can also be added for coloring to a grade which does not bar a penetration of ultraviolet rays. When using an ultraviolet curing type binder using a prepolymer of this invention, 0.05 to 1.0 weight section is newly added [a photopolymerization initiator] for a

photopolymerization initiator to prepolymer 100 weight section.

[0027]In this invention. A prepolymer which a micro balloon and polyolefin powder distributed can be manufactured by making a micro balloon and polyolefin powder which consist of rubber/or resin which has elasticity in a photopolymerization nature constituent which uses acrylic ester monomer as the main ingredients contain.

[0028]Thus, a binder which used a manufactured prepolymer as the main ingredients, It excels in heat-resistant cohesive force, and excels in exfoliation nature under a static load, and also it excels in an adhesive property and compressibility to an irregular split face, and, moreover, adhesive tape with sufficient processability is obtained from a prepolymer which distributed a micro balloon and polyolefin powder.

[0029]

[Example]Hereafter, the photopolymerization apparatus of this invention is concretely explained based on drawing 1. The photopolymerization apparatus 1 of this invention comprises an ultraviolet-rays generating means, the optical propagating means 5, and the photopolymerization iron pot 6. In an ultraviolet-rays generating means, the ultraviolet rays generated from the spherical high-pressure mercury-vapor lamp 2 are brought together in one point, are led to the optical propagating means 5 through the shutter 4, and are introduced by the collection mirror 3 in the photopolymerization iron pot 6.

[0030]It is preferred to irradiate intermittently with ultraviolet rays the photopolymerization nature constituent 11 stirred with the agitating blades 9 in a cycle called a pause for exposure-number 10 seconds, for example for several seconds by the shutter 4, and to advance a polymerization to it gradually in the photopolymerization iron pot 6. If the viscosity sensor 8 and a shutter are interlocked and a fixed quantity of viscosity of a photopolymerization constituent rises, it may program so that the exposure of ultraviolet rays may be stopped, and the method that he can follow a polymerization gradually may be taken. On the other hand, since 11 is controlled to become constant temperature with the thermostat 10, the photopolymerization constituent has prevented a rapid polymerization reaction and a partial polymerization taking place.

[0031]The manufacturing method of the prepolymer which used the photopolymerization apparatus of this invention for the primary working example is described. Carry out photopolymerization initiator 2-hydroxy 2-methyl-1-phenylpropane 1-one (DAROCUR 1173, Merck Co. make) to the mixed monomer which consists of 9 kg of 2-ethylhexyl acrylate, and 1 kg of acrylic acid, and weighing of the 1.5 g is carried out to a photopolymerization iron pot, The photopolymerization initiator was dissolved beforehand and it was considered as the photopolymerization nature constituent.

[0032]Next, in the photopolymerization iron pot, nitrogen gas was blown and nitrogen gas replaced oxygen. Then, after irradiating with ultraviolet rays for 10 seconds first, warming and stirring a photopolymerization nature constituent at about 30 ** with the thermostat 10, the shutter was operated and the exposure was stopped. Although the temperature of the photopolymerization nature constituent began to rise promptly, about 30 seconds afterward, it became 30.5 **.

[0033]It carried out looking at the grade of a rise of temperature repeating a stop for 30 seconds with the exposure of the ultraviolet rays for 5 seconds after that. If the temperature of a photopolymerization nature constituent is staged on after-exposure ** and an exposure is suspended, it will turn into constant temperature, it does not have a rapid rise in heat, either, and was able to perform UV irradiation safely. In the place which performed 15 exposures, since the viscosity of the photopolymerization constituent reached about 1000 target CPS, the polymerization was suspended. The temperature at this time was 35.5 **. The viscosity of this prepolymer was 950CPS in 23 **.

[0034](Preparation of a binder) It is hydroxy pivalate neopentyl diacrylate of the molecular weight 312 to 10 kg of prepolymers manufactured above. It is [20 g and] a photopolymerization initiator (15g of DAROCUR 1173) was added, and the type ultraviolet curing adhesive mass composition was manufactured.) further about [KAYARAD MANDA].

[0035](Manufacture of adhesive tape) The unfilled space part was provided in one side of the

PET film substrate with a width [300 mm] of with a transparent thickness of 50 micrometers which processed both sides by the silicone remover every 5 mm from the both ends of the substrate by a thickness of about 0.4 mm, and coating of the aforementioned type ultraviolet curing adhesive mass composition was carried out. After piling up the exfoliation treated surface of the transparent PET film with a 50-micrometer-thick width of 300 mm which moreover processed one side by the silicone remover, it compressed between rolls, and the laminated material whose thickness of a coating layer is about 0.4 mm was obtained.

[0036]Crosswise the fluorescent lamp for **** (dominant wavelength of 352 nm, $0.44\text{mW}/\text{cm}^2$) at intervals of 60 mm for said laminated material Next, six. It has arranged in parallel with the flow direction of a coating layer, and through UV irradiation was performed for 60 seconds into the irradiation reactor which enabled it to perform UV irradiation of about $2.00\text{ mW}/\text{cm}^2$ from a height of 200 mm to an irradiation object. After that, promptly, with the high-pressure mercury lamp (dominant wavelength of 365 nm, output $80\text{ W}/\text{cm}$), it irradiated with the ultraviolet rays of irradiation intensity $35.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ for 30 seconds, and the type ultraviolet curing adhesive mass composition was fully stiffened. And the coating layer was carried out inside for the 50-micrometer PET film which carried out one side. exfoliation processing with peel-off, and winding adhesive tape was obtained.

[0037](Evaluation of adhesive tape)

** It carried out according to the measuring method of the holding power of measurement JIS Z 0237 of heat-resistant holding power. In this case, as an adherend, a 2-mm-thick stainless plate (width x3 mm x 150 mm in length) and 0.05-mm-thick aluminium foil (width x30 mm x 150 mm in length) polished with the waterproof abrasive paper of No. 280 were used. The binder (25 mm in width) was stuck on aluminium foil (area is 25 mm x 50 mm), and after removing the PET film substrate, it pasted up so that a stainless plate and adhesion area might be set to 25x25 mm. The piece of adhesion was hung vertically, 1 kg of load was applied from the stainless plate side, and the heat-resistant holdout at 180 ** was evaluated.

[0038]** The exfoliation-proof nature adherend under a static load used the same thing as the case of measurement of heat-resistant holding power, cut adhesive tape in 20 mm in width, and length of 100 mm, and pasted up a stainless plate and aluminium foil. As aluminium foil turns the piece of adhesion down in 50 ** atmosphere, a stainless plate is fixed horizontally, the aluminium foil which does not attach a binder is bent at 90 degrees, and it is kept vertical at it, applying 200 g of load to the end. And the length to which aluminium foil exfoliated 24 hours afterward was measured. As a result, the length which exfoliated 24 hours afterward was 0.5 mm.

[0039]The prepolymer of the following presentation was polymerized using the same photopolymerization apparatus as working example 2 working example 1. 0.1 g was dissolved for photopolymerization initiator 2-hydroxy 2-methyl-1-phenylpropane 1-one (DAROCUR 1173, Merck Co. make) in the mixed monomer which consists of 9 kg of 2-ethylhexyl acrylate, and 1 kg of acrylic acid.

[0040]The mean particle diameter of 60-80 micrometers whose wall membrane is a copolymer of meta-acrylonitrile and acrylonitrile as a hollow micro balloon, Mean particle diameter by using Expancel I091DE (made by Nobel Industries) of true density [of $0.025\text{g}/\text{cm}^3$] as 100g and polyolefin powder 30 micrometers, 1 kg was added for MIPERON XM-220 (made by Mitsui Chemicals, Inc., Inc.) which is density $0.94\text{g}/\text{cm}^3$. When calculated from density, the capacity occupied in the binder of Expancel and MIPERON XM-200 was 35 capacity % and 9 capacity % respectively.

[0041]Said photopolymerization nature constituent was put into the same photopolymerization apparatus as working example 1, nitrogen gas was blown, and nitrogen gas fully replaced oxygen. When the temperature of monomer mixed liquor was 30 ** like working example 1 and it irradiated with ultraviolet rays for 10 seconds, although temperature began to rise promptly, about 30 seconds afterward, it became 30.2 **. By repeating a stop for 30 seconds with an exposure for 5 seconds after that, the polymerization reaction was performed and the viscosity sensor suspended the exposure of ultraviolet rays in the place which showed 900 cps. The viscosity at 23 ** of the obtained prepolymer was 850 cps.

[0042]Next, it is hydroxy pivalate neopentyl diacrylate to 11.1 kg of prepolymers like working example 1. It is [20 g and] the photopolymerization initiator 2-hydroxy 2-methyl-1-phenylpropane 1 further about [KAYARAD MANDA]. - One 15g of [DAROCUR 1173] was added, and the type ultraviolet curing adhesive mass composition was built. Adhesive tape was manufactured completely like working example 1. The thickness of the obtained adhesive tape was 0.395 mm, and was adhesive tape which can be compressed and is restored.

[0043]Gap of the heat-resistant holding power examined like working example 1 is 0.2 mm. The length to which the exfoliation nature under the static load under a static load exfoliated was 0.5 mm.

The following evaluation tests were done.

[0044](Compression, stable examination) The thickness of the adhesive tape after sinking at the time of compressing by 500 g/cm^2 and removing distance and load was measured, and it asked for the recovery to the original thickness. Adhesive tape was stuck on the 5-mm-thick even board, the block of the metallicity of weight 500gr whose cross-section area has a pillar portion which is 1 cm^2 was put, it compressed in 23 **, and it sank of about 30 seconds after, and the thickness of the adhesive tape which removed load promptly and was restored 1 hour afterward was measured after measuring distance. As a result, a distance sunken by compression was 0.3 mm, and the thickness of 1 hour after is 0.695 mm, and was restored to 97.9%.

[0045](Adhesive strength to an irregular split face) The wallplate was used as an adherend. This wallplate is the sizing board which carried out spray painting of the acrylic paint.

The sizes of the projection were 1-7 mm in diameter, and 0.5-1 mm in height.

This wallplate was cut in 30 mm in width, and length of 200 mm. Adhesive tape was cut in 20 mm in width, and length of 100 mm, and was lightly pasted together to the wallplate. Next, by using as a backing material aluminum foil with a thickness of 50 micrometers cut in 30 mm in width, and length of 200 mm, from on the, the roller of about 2 kg of load was made to go back and forth one time, and it pasted up.

[0046]After adhesion, after 48-hour neglect, it tore off at 23 ** and the exfoliation intensity of the direction of 90 degrees was measured by a part for 300-mm/in speed at it. As a result, the binder was firmly pasted up with the wall agent and the binder caused cohesive failure over the whole surface. This is because the adhesive tape compressed by contact bonding work stuck to the rugged surface of an adherend well. Adhesive strength was 4 kgf/cm.

[0047](Extracting processability) The adhesive tape which substituted the PET film which carried out one side exfoliation processing for the craft releasing paper which carried out one side exfoliation processing was extracted with the BIKU type, and was processed. Although a circle 20 mm in diameter was extracted continuously and processed 100 shots, the binder did not adhere to a BIKU type edge.

[0048]

[Comparative example 1] (Example of the dissolution of various polymer)

300 g (tor kuron PS220, Toa Paint Co., Ltd. make) of acrylic rubber was dissolved in 10 kg of mixed monomer solutions which consist of 9 kg of 2-ethylhexyl acrylate, and 1 kg of acrylic acid with the container with an agitator. The viscosity after complete dissolution is 750CPS, and the uniform type ultraviolet curing adhesive mass composition was obtained. However, in spite of having cut acrylic rubber to the wafer, it takes 48 hours by the dissolution, and when time to cut acrylic rubber to a wafer is also included, compared with this invention, productive efficiency is remarkably inferior.

[Effect of the Invention]

** It is a safe photopolymerization apparatus with which it is easy to carry out control of a polymerization reaction, and explosion etc. do not take place.

** Since the ultraviolet rays to generate cannot leak to the circumference easily, and the measure against a light leak is unnecessary, equipment can be miniaturized.

** Since it is the method of polymerizing while controlling ultraviolet quantity so that a rapid polymerization reaction may not be caused for the photopolymerization nature constituent which uses alkyl (meta) acrylic ester as the main ingredients, few [for gel / the viscosity range of

desired] uniform prepolymers can be manufactured easily.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] A photopolymerization apparatus of this invention

[Description of Notations]

- 1 Ultraviolet-rays generating means
- 2 High-pressure mercury-vapor lamp
- 3 Collection mirror
- 4 Shutter device
- 5 An optical propagating means
- 6 Photopolymerization apparatus
- 7 Temperature survey sensor
- 8 Measurement-of-viscosity sensor
- 9 Stirring feather
- 10 Thermostat
- 11 Photopolymerization nature constituent

[Translation done.]

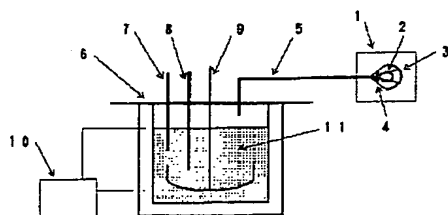
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330815

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/48	MDH			
B 0 1 J 19/12		C 8822-4G		
C 0 8 F 2/00	MDB			
C 0 9 J 7/02	J J W			
	J K Z			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-166505

(22) 出願日 平成6年(1994)7月19日

(31) 優先権主張番号 特願平6-73679

(32) 優先日 平6(1994)4月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72) 発明者 高橋 敏

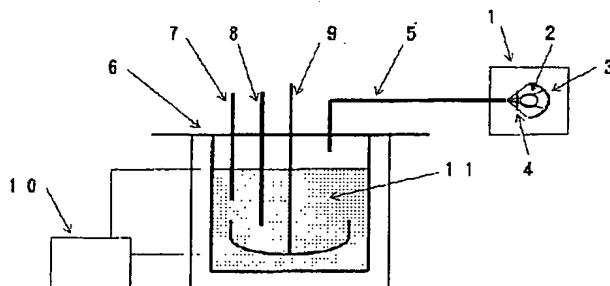
栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(54) 【発明の名称】 光重合方法及びこの反応に用いる光重合装置

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 無溶剤の光重合組成物を予備重合して、所望の粘度範囲のプレポリマーを製造する光重合方法及びこれに用いる光重合装置

【構成】 光重合組成物に紫外線を数秒間照射—数10秒間停止のサイクルで照射しながら徐々に重合を進める光重合方法。前記重合に用いる光重合装置は高圧水銀灯2、集光ミラー3及びシャッター装置4からなる紫外線発生手段1と、前記紫外線発生手段1から生ずる紫外線を伝播する光ファイバー等からなる光伝播手段5と光重合釜6で構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光重合組成物への紫外線の照射を間欠して行うことを特徴とする光重合方法。

【請求項 2】 光重合組成物が炭素数が 2 ～ 14 個のアルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステル、共重合可能な化合物及び光重合開始剤からなることを特徴とする請求項 1 記載の光重合組成物の光重合方法。

【請求項 3】 光重合組成物が炭素数が 2 ～ 14 個のアルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする紫外線硬化型組成物から、反応を制御し易い組成物を選んでなることを特徴とする請求項 1 記載の光重合組成物の光重合方法。

【請求項 4】 紫外線発生手段、前記紫外線発生手段で発生した紫外線を光重合組成物に照射させるための光伝播手段及び重合釜からなる光重合装置において、紫外線の前記光伝播手段への入力を制御するシャッター装置を前記紫外線発生手段に設けたことを特徴とする光重合装置。

【請求項 5】 光伝播手段が光ファイバーからなることを特徴とする請求項 4 記載の光重合装置。

【請求項 6】 シャッター装置が粘度センサー又は温度センサーと連動して、紫外線の光伝播手段への入力を調節することを特徴とする請求項 4 記載の光重合装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラスチックフィルム、紙、はく離フィルム、金属箔等の支持体に塗工する紫外線硬化型樹脂や塗工液の原料となるアルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするプレポリマー及びオリゴマーを得るための光重合装置及びこの装置を用いた光重合組成物の重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば、種々の産業分野で様々な両面粘着テープが用いられている。それらの多くはアクリル系粘着剤が塗布されている。アクリル系粘着剤は、アルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な化合物を溶液重合またはエマルジョン重合によって重合した溶液型或いは水分散型のエマルジョンが使用されている。

【0003】 近年は環境汚染対策の点から、アクリル系のモノマーやオリゴマーを主成分とする紫外線や電子線硬化型の無溶剤粘着剤が注目されている。紫外線硬化型粘着剤は（メタ）アクリル酸エステル及び共重合可能な化合物とからなる組成物を主成分とするが低粘度のため、増粘剤を加えて塗工可能な粘度に調節するか紫外線硬化型粘着剤を予備重合して適当な粘度にしておく必要がある。

【0004】 増粘剤はポリマー、オリゴマー或いは無機充填剤が一般に使用されている。増粘剤として用いられるポリマーやオリゴマーは紫外線硬化型粘着剤によく相

溶するものが少ないので選定が難しい。一方、無機充填剤は紫外線硬化型粘着剤に分散させるのに特別の混合機を必要とし、分散後の紫外線硬化型粘着剤は無機充填剤の沈降が起こり溶液の安定性が悪い。

【0005】 紫外線硬化型粘着剤組成物を予備重合して塗工可能な粘度に増粘しておくのは良い方法であるが、組成物の中に反応し易い又はゲル化し易い成分を含む時は、所望の粘度範囲を有しそして部分ゲルの少ない均一な塗工液を得るのが難しい。また、予備重合するのに次のような回分式の重合装置、即ち加熱や冷却機能を持ち内部温度を制御できる加熱重合釜が広く使用されている。或いは石英管などの光を透す管で保護した管状のランプを釜の中に配置した光重合釜や釜の外側から光を照射できるように石英ガラスなどで作った光重合釜などが使用される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 アルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステル及び共重合可能な化合物と熱重合開始剤からなる組成物を加熱重合釜で重合すると、過酸化物やアゾ化合物の分解が一度起こると連鎖的に反応が進むので停止させることは困難である。内部温度を冷却しても重合反応を制御することは難しい。このために所望する粘度範囲のプレポリマーを製造することが困難である。また、重合反応によって発生する熱を制御しなければ爆発等の危険性もある。

【0007】 また、前記組成物の熱重合開始剤を光重合開始剤に変えた組成物を石英製の重合釜に入れ、高圧水銀ランプや中圧の水銀ランプ等の紫外線を照射して重合させる場合でも、ランプを瞬時に点灯できず、光の強さが安定するまでに数分かかるので重合をコントロールするのは困難で、容器の壁に重合物が付着したり、部分的にゲルができるなどの欠点がある。紫外線照射方法でも紫外線の照射方法を工夫をしないと希望する粘度のプレポリマーは得にくい。

【0008】 本発明は以上述べた紫外線硬化型粘着剤の予備重合物を光重合させ従来技術では困難であった部分ゲルのない所望の粘度を有する予備重合物を安全でかつ安価な方法で製造できる光重合装置及びこの光重合装置を用いた重合方法を提供することを目的とする。

【0009】

【問題を解決するための手段】 本発明者等はアルキルアルコールの（メタ）アクリル酸エステル及び共重合可能な化合物を主成分とする光重合組成物を窒素ガス雰囲気中で紫外線を照射すると瞬間的に重合を開始するが、照射を止めると数秒間で重合反応が停止することを見出した。このことから、本発明の光重合反応を制御できる光重合装置及びこの光重合装置を用いて光重合性組成物を所望の粘度範囲を有しそして部分ゲルの少ない均一な液状の予備重合物（以後プレポリマーという）を製造する方法を完成した。

【0010】予備重合する組成物も紫外線硬化型粘着剤組成物の中から、反応し易い又はゲル化し易い成分を除いた組成物とした。

【0011】本発明に用いる光重合装置は高圧水銀灯2、集光ミラー3及びシャッター装置4からなる紫外線発生手段1と、前記紫外線発生手段1から生ずる紫外線を伝播する光ファイバー等からなる光伝播手段5と光重合釜6で構成される。

【0012】球状の高圧水銀灯2から発生した紫外線は、集光ミラー3によって一点に集められ、光伝播手段である光ファイバーに導かれる。光ファイバーは石英製又はプラスチック製のものが使用できる。

【0013】炭素数が2～14個のアルキルアルコールのアクリル酸エステルモノマーと共重合可能な化合物及び光開始剤からなる光重合性組成物11を光重合釜6に入れ、紫外線発生手段1で発生した紫外線を光伝播手段5を通して光重合釜内の光重合性組成物に数秒間照射—数10秒間停止のサイクルで照射しながら徐々に重合を進める。これにより所望の粘度範囲を有しそして部分ゲルの少ないブレポリマーが容易に得られる。光重合組成物に紫外線を最初に数10秒間照射してから前記のサイクルで紫外線を照射してもよい。

【0014】本発明で使用する炭素数が2～14個のアルキルアルコールのアクリル酸エステルモノマーは、炭素数が2～14個のアルキルアルコールとアクリル酸とのエステルであり、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、デシルアクリレートなどを使用することができる。

【0015】更に、本発明では、粘着テープの粘着特性の向上及び改良のために前記アクリル酸エステルと共重合可能な化合物を使用する。このような化合物はビニル基を有し、光重合するものから選ばれる。その中でもアクリル酸、メタアクリル酸、2-ヒドロキエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等の官能基を有するモノマーが好ましい。

【0016】次のようなアルキル基を含有するアクリル酸エステル、例えば、テトラフルフルールアクリレート、イソボニルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等を使用することができる。

【0017】また、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレートやノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート等のオリゴエステルアクリレート等も使用することができる。また、これらのモノマーを炭素数2～14個のアルキルアルコールのアクリル酸

エステルモノマーと共重合させると、得られる共重合体のガラス転移点は上昇するので、これらのモノマーの使用量は、共重合体のガラス転移点が -15°C 以上にならないような範囲とすることが好ましい。共重合体のガラス転移点が -15°C 以上になると、常温におけるタックが低下するので好ましくない。

【0018】光重合開始剤としては重合の速度が速くてかつ重合率を100%近くにするために、アセトフェノン系又はベンゾフェノン系のものが好ましい。このような光重合開始剤としては市販のものを使用することができる。

【0019】例えば、4-フェノキシジシクロアセトフェノン、4-tert-ブチルジシクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等やこれらの混合物を使用することができる。

【0020】光重合開始剤の使用量は、炭素数が2～14個のアルキルアルコールのアクリル酸エステルモノマーと該アクリル酸エステルモノマーの合計100重量部に対し、0.005～0.05重量部を添加する。特に0.01～0.02重量部が好ましい。0.005重量部以下であると重合しにくく、0.05重量部以上添加すると急激に重合反応が起こり重合を制御することができない。

【0021】本発明では、更に凹凸面への接着性を改善するために中空微小球(マイクロバルーン)を加えた光重合組成物についても検討してみた。本発明で使用するマイクロバルーンは、USP3,615,972、USP4075,138、USP4,287,308等に記載されている方法で製造することができる。低沸点の炭化水素を内包したマイクロカプセルで壁膜とした塩化ビニリデン-アクリロニトリルの共重合樹脂やメタアクリロニトリル-アクリロニトリルの共重合樹脂などを使用することができる。ウレタンブレポリマーを使用した0/Wエマルジョン系から壁膜をウレタンゴムにしたマイクロバルーンも使用することができる。

【0022】マイクロバルーンの壁膜には耐溶性性及び耐熱性のあるものが好ましい。マイクロバルーンの粒径は圧縮性及び復元性の点からあまり細かいものは適しない。平均粒径が $20\sim 100\mu\text{m}$ のものが使用できる。好ましくは $60\sim 80\mu\text{m}$ で壁膜がメタアクリロニトリル-アクリロニトリル共重合樹脂であるNobel Industries社(Sweden)のExpance 1091DEなどが好ましい。また、その使用量は、接着作業時における最適な圧着力である $500\text{gr}/\text{cm}^2$ 以下で圧縮でき、かつ圧力を取り去った後に容易に復元するために、粘着剤の10～50容積%を占めるよ

うにするとよい。20~40容積%にする方がより好ましい。10容積%以下であると十分に圧縮することができず、また50容積%以上であると粘着剤の機械的強度が低下する。

【0023】本発明のプレポリマーに分子量300以上の多官能オリゴアクリレートを添加することにより、更に粘着特性の優れた粘着剤を得ることができる。分子量300以上の多官能オリゴアクリレートとしては、2個以上のアクリル酸とポリオールとの化合物で、両端のビニル基間に10個以上の炭素を有するものが好ましい。このような多官能オリゴアクリレートは、粘着剤の高温時の凝集力を高めるために使用される。分子量300以下の多官能オリゴアクリレートは、架橋分子間の距離が短くなるので少しの使用量でも凝集力に大きな影響を与えるので使用するのが難しい。

【0024】分子量300以上の多官能オリゴアクリレートとしては、例えば、エンネアエチレングリコールジアクリレート（NKエステルA-400、新中村化学（株）製）、テトラデカエチレングリコールジアクリレート（NK-エステルA-600、新中村化学（株）製）等のポリアルキレングリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート（BP-4EA、共栄指社油脂化学工業（株）製）、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート（BP-4PA、共栄指社油脂化学工業（株）製）、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（TPM-6EO-3A、共栄指社油脂化学工業（株）製）、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート（KAYARAD MAND A、日本化薬工業（株）製）及びその誘導体（KAYARAD HX-620、日本化薬工業（株）製）等を使用することができる。

【0025】分子量300以上の多官能オリゴアクリレートの紫外線硬化型粘着剤組成物への添加量は、炭素数が2~14個のアルキルアルコールのアクリル酸エステル及び共重合可能な化合物との合計100重量部に対し、0.0001~0.002モルとすることが好ましい。0.0001モルよりも少ないと粘着テープの耐熱保持力が低下し、0.002モルより多いと粘着テープのタックが減少する傾向がある。

【0026】本発明で使用する紫外線硬化型粘着剤組成物には、紫外線の透過を妨げない程度に着色のために少量の顔料や染料を添加することもできる。本発明のプレポリマーを用いて紫外線硬化型粘着剤にする場合は光重合開始剤を、プレポリマー100重量部に対し光重合開始剤を新たに0.05~1.0重量部を添加する。

【0027】本発明では、アクリル酸エステルモノマーを主成分とする光重合性組成物に弾性のあるゴム又は樹脂からなるマイクロバルーン及びポリオレフィンパウダーを含有させることによってマイクロバルーン及びポ

リオレフィンパウダーの分散したプレポリマーを製造することができる。

【0028】このようにして製造したプレポリマーを主成分にした粘着剤は、耐熱凝集力に優れ、静荷重下におけるはく離性に優れ、更にマイクロバルーン及びポリオレフィンパウダーを分散させたプレポリマーからは、凹凸のある粗面への接着性及び圧縮性に優れしかも加工性のよい粘着テープが得られる。

【0029】

10 【実施例】以下、この発明の光重合装置を図1に基づき具体的に説明する。本発明の光重合装置1は紫外線発生手段、光伝播手段5及び光重合釜6で構成される。紫外線発生手段において、球状の高圧水銀灯2から発生した紫外線は集光ミラー3によって一点に集められ、シャッター4を通じて光伝播手段5に導かれ、光重合釜6内に導入される。

20 【0030】光重合釜6では、攪拌羽根9で攪拌される光重合性組成物11に紫外線をシャッター4により間欠的に、例えば数秒間照射—数10秒間休止というサイクルで照射し、徐々に重合を進めるのが好ましい。粘度センサー8とシャッターを連動させ、光重合組成物の粘度が一定量上昇すると紫外線の照射を休止させるようにプログラミングして、重合を徐々に進める方法を取ってもよい。一方光重合組成物は11は、温度調節装置10によって一定温度になるように制御されているので急激な重合反応や部分的な重合が起こるのを防いでいる。

【0031】実施例1

次に本発明の光重合装置を用いたプレポリマーの製造方法を述べる。2-エチルヘキシルアクリレート9kg、アクリル酸1kgからなる混合モノマーに光重合開始剤2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニルプロパン1-オン（ダロキュア1173、メルク社製）を1.5gを光重合釜に秤量し、光重合開始剤を予め溶解し光重合性組成物とした。

40 【0032】次に、光重合釜内に、窒素ガスを吹き込んで酸素を窒素ガスで置換した。続いて光重合性組成物を温度調節装置10により約30℃に加温、攪拌しながら紫外線を最初に10秒間照射してから、シャッターを作動させ照射を休止した。光重合性組成物の温度は直ちに上昇し始めたが約30秒後には30.5℃になった。

【0033】その後5秒間の紫外線の照射と30秒間停止を繰り返しながら温度の上昇の程度を見ながら行った。光重合性組成物の温度は、照射後即上昇し照射を停止すると一定温度になり、急激な温度上昇もなく安全に紫外線照射を行うことができた。15回の照射を行った所で、光重合組成物の粘度は目標の約1000CPSに達したので重合を停止した。この時の温度は35.5℃であった。このプレポリマーの粘度は23℃において950CPSであった。

50 【0034】（粘着剤の調製）上記で製造したプレポリ

マー10kgに分子量312のヒドロキシビバリン酸ネオペンチルジアクリレート〔KAYARAD MANDA〕を20gと更に光重合開始剤（ダロキュア1173）を15g添加して紫外線硬化型粘着剤組成物を製造した。

【0035】（粘着テープの製造）両面をシリコーンはく離剤で処理した透明な厚さ50 μ mの幅300mmのPETフィルム基材の片面に約0.4mmの厚さで基材の両端から余白部を5mmずつ設けて前記の紫外線硬化型粘着剤組成物を塗工した。その上に、片面をシリコーン

はく離剤で処理した厚さ50 μ mの幅300mmの透明なPETフィルムの剥離処理面を重ね合わせてからロール間で圧縮し、塗工層の厚さが約0.4mmの積層物を得た。

【0036】次に、前記積層物を捕虫用蛍光ランプ（主波長352nm、0.44mW/cm²）を60mm間隔で幅方向に6本、塗工層の流れ方向に平行に配置し、被照射体に対して200mmの高さから約2.00mW/cm²の紫外線照射を行えるようにした照射炉の中に

10

20

【0037】（粘着テープの評価）

① 耐熱保持力の測定

JIS Z 0237の保持力の測定方法に準じて行った。この場合、被着材としては280番の耐水研磨紙で研磨した厚さ2mmのステンレス板（幅×長さ3mm×150mm）と厚さ0.05mmのアルミニウム箔（幅×長さ30mm×150mm）を使用した。粘着剤（幅25mm）をアルミニウム箔に貼着（面積は25mm×50mm）し、PETフィルム基材を剥がしてからステンレス板と接着面積が25×25mmとなるように接着した。接着片を垂直に吊しステンレス板側より1kgの荷重をかけ180℃における耐熱保持性を評価した。

30

【0038】② 静荷重下における耐はく離性

被着材は耐熱保持力の測定の場合と同じものを使用、粘着テープを幅20mm、長さ100mmに切断し、ステンレス板とアルミニウム箔を接着した。接着片を50℃の雰囲気中で、アルミニウム箔が下側になるようにして、ステンレス板を水平に固定し、粘着剤のついていないアルミニウム箔を90度に折り曲げて、その端部に200gの荷重をかけて垂直に保つ。そして、24時間後にアルミニウム箔がはく離した長さを測定した。その結果、24時間後にはく離した長さは0.5mmであった。

40

【0039】実施例2

実施例1と同様の光重合装置を用いて下記の組成のプレポリマーを重合した。2-エチルヘキシルアクリレート9kg、アクリル酸1kgからなる混合モノマーに光重合開始剤2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニルプロパン1-オン（ダロキュア1173、メルク社製）を0.1gを溶解した。

【0040】更に、中空なマイクロバルーンとして、壁膜がメタアクリロニトリルとアクリロニトリルとの共重合体である平均粒径60~80 μ m、真密度0.025g/cm³のExpancel 1091DE（Nobel Industries社製）を100g及びポリオレフィンパウダーとして平均粒径が30 μ m、密度0.94g/cm³であるミベロンXM-220（三井化学（株）社製）を1kgを添加した。密度から計算するとExpancel及びミベロンXM-200の粘着剤の中に占める容積は各々35容量%及び9容量%であった。

【0041】前記光重合性組成物を実施例1と同じ光重合装置に入れ、窒素ガスを吹き込み、酸素を窒素ガスで十分に置換した。実施例1と同様にモノマー混合液の温度を30℃にし、紫外線を10秒間照射したところ温度は直ちに上昇し始めたが、約30秒後には30.2℃になった。その後5秒間照射と30秒間停止を繰り返すことにより重合反応を行い、粘度センサーが900cpsを示した所で紫外線の照射を停止した。得られたプレポリマーの23℃における粘度は850cpsであった。

【0042】次に、実施例1と同様にプレポリマー11.1kgにヒドロキシビバリン酸ネオペンチルジアクリレート〔KAYARAD MANDA〕を20gと更に光重合開始剤2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニルプロパン1-オン〔ダロキュア1173〕を15g添加して紫外線硬化型粘着剤組成物をつくった。実施例1と全く同様にして粘着テープを製造した。得られた粘着テープの厚さは0.395mmで、圧縮可能で復元する粘着テープであった。

【0043】実施例1と同様にして試験した、耐熱保持力は、ズレが0.2mmであり、静荷重下における静荷重下でののはく離性は、はく離した長さは0.5mmであった。更に、以下の評価試験を行った。

【0044】（圧縮、復元性試験）500g/cm²で圧縮した際の沈み距離と荷重を取り去った後の粘着テープの厚さを測定し、元の厚さに対する復元率を求めた。粘着テープを厚さ5mmの平らな板に貼付し、断面積が1cm²である円柱部分を持つ重さ500grの金属性のブロックを乗せて、23℃において圧縮し約30秒間後の沈み距離を測定後、直ちに荷重を取り去り1時間後に復元した粘着テープの厚さを測定した。その結果、圧縮により沈んだ距離は0.3mmであり、1時間後の厚さは0.695mmであり97.9%まで復元した。

50

【0045】（凹凸のある粗面への接着強度）被着材と

して壁材を使用した。この壁材は、アクリル塗料を吹付け塗装したサイジングボードであり、突起の大きさは、直径1~7mm、高さ0.5~1mmであった。この壁材を幅30mm、長さ200mmに切断した。粘着テープを幅20mm、長さ100mmに切断し、壁材に軽く貼り合わせた。次に、幅30mm、長さ200mmに切断した厚さ50 μ mのアルミ箔をバック材としてその上から約2kgの荷重のローラを1往復させて接着した。

【0046】接着後、23℃に48時間放置後、引き剥がし速度300mm/分で90度方向のはく離強度を測定した。その結果、粘着剤は壁剤と強固に接着しており、粘着剤は全面にわたって凝集破壊を起こした。これは、圧着作業で圧縮された粘着テープが被着材の凹凸面に良く密着したためである。接着強度は4kgf/cmであった。

【0047】(抜き加工性)片面はく離処理したPETフィルムの方を片面はく離処理したクラフト剥離紙に差換えた粘着テープを、ピック型により抜き加工した。直径20mmの円を100ショット連続的に抜き加工したが、ピック型の刃には粘着剤は付着しなかった。

【0048】

【比較例1】 (各種ポリマーの溶解例)

2-エチルヘキシルアクリレート9kg、アクリル酸1kgからなる混合モノマー溶液10kgにアクリルゴム300g(トアクロンPS220、東亜ペイント(株)製)を攪拌機のついた容器で溶解した。完全溶解後の粘度は750CPSで、均一な紫外線硬化型粘着剤組成物*

*が得られた。しかしアクリルゴムを小片に切断したにもかかわらず溶解迄に48時間かかり、アクリルゴムを小片に切断する時間も含めると本発明に比べ生産効率が著しく劣る。

【発明の効果】

① 重合反応の制御がしやすく、爆発等の起こらない安全な光重合装置である。

② 発生する紫外線が周囲に漏れにくいので、漏光対策が必要ないので設備が小型化できる。

③アルキル(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする光重合性組成物を急激な重合反応を起こさないように、紫外線量をコントロールしながら重合させる方法なので、所望の粘度範囲のゲル分の少ない均一なプレポリマーを容易に製造することができる。

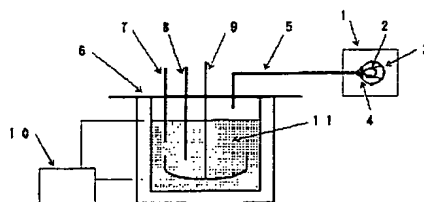
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光重合装置

【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 紫外線発生手段 |
| 2 | 高圧水銀灯 |
| 3 | 集光ミラー |
| 4 | シャッター装置 |
| 5 | 光伝播手段 |
| 6 | 光重合装置 |
| 7 | 温度測定センサー |
| 8 | 粘度測定センサー |
| 9 | 攪拌羽 |
| 10 | 恒温槽 |
| 11 | 光重合性組成物 |

【図1】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 13 年 11 月 9 日 (2001. 11. 9)

【公開番号】特開平 7-330815

【公開日】平成 7 年 12 月 19 日 (1995. 12. 19)

【年通号数】公開特許公報 7-3309

【出願番号】特願平 6-166505

【国際特許分類第 7 版】

C08F 2/48 MDH

B01J 19/12

C08F 2/00 MDB

C09J 7/02 JJW

JKZ

【F I】

C08F 2/48 MDH

B01J 19/12 C

C08F 2/00 MDB

C09J 7/02 JJW

JKZ

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 3 月 21 日 (2001. 3. 21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光重合装置を示す概略図である。

【符号の説明】

1 紫外線発生手段

2 高圧水銀灯

3 集光ミラー

4 シャッター装置

5 光伝播手段

6 光重合装置

7 温度測定センサー

8 粘度測定センサー

9 攪拌羽

10 温度調節装置

11 光重合性組成物